

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-332307  
 (43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl. H01L 35/16  
 B22F 9/04  
 B22F 9/08  
 C22C 12/00  
 H01L 35/34  
 // B22F 3/14

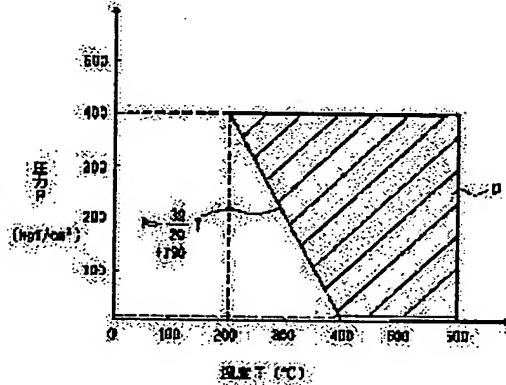
(21)Application number : 11-137777 (71)Applicant : YAMAHA CORP  
 (22)Date of filing : 18.05.1999 (72)Inventor : YAMASHITA HIROYUKI  
 TOMITA NOBUAKI  
 HORIO YUUMA  
 HOSHI TOSHIHARU

## (54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize a method for manufacturing a thermoelectric material suitable for a device which is required to have a low resistivity, a high performance index and a low power consumption.

**SOLUTION:** The method include steps of forming a raw material containing at least one selected from a group of elements Bi and Sb, and at least one selected from a group of elements Te and Se into a thin film or powder by a liquid quenching method, and solidifying and forming the thin film or powder thus obtained by a hot press in such a manner that the orientation of crystal grains of the film or powder will not be disturbed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3575332

[Date of registration] 16.07.2004

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-332307

(P2000-332307A)

(43)公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 35/16  
B 22 F 9/04  
9/08  
C 22 C 12/00  
H 01 L 35/34

識別記号

F I  
H 01 L 35/16  
B 22 F 9/04  
9/08  
C 22 C 12/00  
H 01 L 35/34

マーク (参考)  
4 K 017  
C 4 K 018  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-137777

(22)出願日 平成11年5月18日 (1999.5.18)

(71)出願人 000004075

ヤマハ株式会社  
静岡県浜松市中沢町10番1号

(72)発明者 山下 博之  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72)発明者 富田 延明  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(74)代理人 100090158  
弁理士 藤巻 正憲

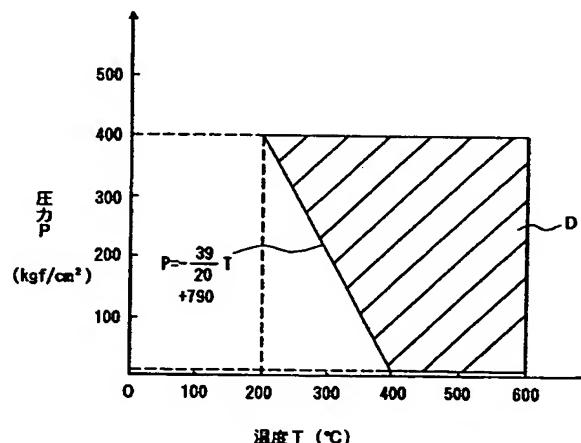
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 低比抵抗かつ高い性能指数を有する低消費電力が求められるデバイスに好適な熱電材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 B i 及び S b からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素と、T e 及び S e からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程と、これにより得られた薄膜又は粉末の結晶粒の配向性が乱れない条件でホットプレスにより固化成形する工程と、を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T<sub>e</sub>及びS<sub>e</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程と、これにより得られた薄膜又は粉末の結晶粒の配向性が乱れない条件でホットプレスにより固化成形する工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項2】 B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T<sub>e</sub>及びS<sub>e</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程と、これにより得られた薄膜又は粉末を温度をT(℃)、圧力をP(kg f/cm<sup>2</sup>)とするとき、前記Tが200≤T≤400のとき、前記Pは-(39/20)×T+790≤P<400であり、前記Tが400<T≤600のとき、前記Pは10≤P<400である条件でホットプレスにより固化成形する工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項3】 前記原料は更にI、C<sub>1</sub>、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項4】 前記ホットプレスにより固化成形する工程は、加熱時間をtとするとき、前記tは5乃至150分であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項5】 前記B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T<sub>e</sub>及びS<sub>e</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程の後工程として、前記薄膜又は粉末を粉碎する工程を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項6】 前記B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T<sub>e</sub>及びS<sub>e</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程の後工程として、前記薄膜又は粉末を水素雰囲気中で加熱する工程を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項7】 前記薄膜又は粉末を粉碎する工程の後工程として、水素雰囲気中で加熱する工程を有することを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電材料の製造方法に関し、特に、低消費電力であることが求められるデバイス等に好適な熱電材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、熱電材料の製造方法としては、原料粉末を所定の組成に秤量した後、溶解し、冷却条件を適宜制御しながら凝固させることにより結晶性を制御する一方向凝固法が知られている。

【0003】 また、熱電材料の製造方法としては、一方向凝固法により作製された鋳塊を粉碎し、粉末とした後、常圧でホットプレスにより固化成形する方法が知られている。

【0004】 更に、熱電材料の製造方法としては、液体急冷法により作製した液体急冷粉をホットプレスにより形成する方法が知られている。

【0005】 一方、熱電材料の性能は、熱電材料の性能指数をZ、熱起電力をα、熱伝導率をκ、比抵抗をρとするとき、下記式1のように示される。この性能指数Zの値が大きいほうが熱電材料の性能が優れている。

## 【0006】

$$【数1】 Z = \alpha^2 / (\kappa \times \rho)$$

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述の一方向凝固法により製造された熱電材料は、熱伝導率κが大きいため、性能指数Zが小さい。また、形成される結晶粒が大きく結晶界面がへき開してしまうため、強度が低いという問題点がある。

【0008】 また、上述の一方向凝固法により作製された鋳塊を粉碎し、常圧でホットプレスにより製造された熱電材料は、性能指数Zが小さいという問題点がある。

【0009】 更に、上述の液体急冷法により形成された液体急冷粉をホットプレスにより製造された熱電材料は性能指数Zは高いものの、比抵抗ρが大きいため、デバイスとしての用途が限定されてしまうという問題点がある。

【0010】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、低比抵抗かつ高い性能指数を有する低消費電力が求められるデバイスに好適な熱電材料の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る熱電材料の製造方法は、B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T<sub>e</sub>及びS<sub>e</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程と、これにより得られた薄膜又は粉末の結晶粒の配向性が乱れない条件でホットプレスにより固化成形する工程と、を有することを特徴とする。ここで、配向性が乱れない条件とは、固化成形時の押圧方向に垂直な面(h k l)のX線回折で得られるピーク強度をI<sub>hkl</sub>とするとき、(110)面と(015)面との強度比、(110)面と(101)面との強度比及び(110)面と(205)面との強度比が夫々下記式2乃至4で示される範囲内にあることをいう。

【0012】

【数2】  $I_{110} / I_{015} \geq 0.2$ 

【0013】

【数3】  $I_{110} / I_{1010} \geq 0.5$ 

【0014】

【数4】  $I_{110} / I_{205} \geq 0.5$ 

【0015】本発明に係る他の熱電材料の製造方法は、  
B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも1種  
の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少  
なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により  
薄膜又は粉末にする工程と、これにより得られた薄膜又  
は粉末を温度をT(℃)、圧力をP(kgf/cm<sup>2</sup>)とするとき、  
ホットプレス条件は温度により下記式5及び式6のよう  
に示すことができる。

【0016】この場合、前記原料は更にI、Cl、H  
g、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少  
なくとも1種の元素を含有させて、キャリア密度の制御が  
可能である。

【0017】本発明においては、前記ホットプレスにより  
固化成形する工程は、加熱時間をtとするとき、前記  
tは5乃至150分であることが好ましい。

【0018】また、前記B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選  
択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeから  
なる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する  
原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程の後工  
程として、前記薄膜又は粉末を粉碎する工程を有するこ  
とが好ましい。

【0019】更に、前記B<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選  
択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeから  
なる群から選択された少なくとも1種の元素とを含有する  
原料を液体急冷法により薄膜又は粉末にする工程の後工  
程として、前記薄膜又は粉末を水素雰囲気中で加熱する  
工程を有することが好ましい。

【0020】更にまた、前記薄膜又は粉末を粉碎する工  
程の後工程として、水素雰囲気中で加熱する工程を有するこ  
とが望ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る熱電  
材料の製造方法について具体的に説明する。本願発明者  
等はB<sub>i</sub>及びS<sub>b</sub>からなる群から選択された少なくとも  
1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された  
少なくとも1種の元素とを含有する原料を液体急冷法により  
薄膜又は粉末にし、これにより得られた薄膜又は粉  
末の結晶粒の配向性が乱れない条件でホットプレスにより  
固化成形することにより、低比抵抗かつ高い性能指  
数を有する熱電材料を製造することができることを見出  
した。図1は縦軸に圧力、横軸に温度をとり、本発明の実

施例に係る熱電材料のホットプレス条件の範囲を示すグラフ図である。

【0022】以下、本発明に係るホットプレスの限定理由について説明する。

【0023】ホットプレスの条件

温度をT(℃)、圧力をP(kgf/cm<sup>2</sup>)とすると、ホットプレス条件は温度により下記式5及び式6のよう  
に示すことができる。

【0024】

【数5】  $-(39/20) \times T + 790 \leq P < 400$ 但し、 $200 \leq T \leq 400$ 

【0025】

【数6】  $5 \leq P < 400$ 但し、 $400 < T \leq 600$ 

【0026】図1に示すように、温度が200乃至400  
℃である領域Dでは、圧力が $-(39/20) \times T + 790$ kgf/cm<sup>2</sup>未満であると、圧力が低く焼結が  
不十分となり、比抵抗が高くなり、性能指数が低下す  
る。一方、圧力が400kgf/cm<sup>2</sup>以上であると、結晶粒の配向性が乱れて比抵抗が高くなる。従って、温  
度が200乃至400℃では、圧力は $-(39/20) \times T + 790$ kgf/cm<sup>2</sup>以上400kgf/cm<sup>2</sup>未満であることが好ましい。

【0027】また、図1に示すように、温度が400℃  
を超える600℃以下である領域Dでは、圧力が5kgf/cm<sup>2</sup>  
未満であると、圧力が低く焼結が不十分となり、比  
抵抗が高くなると共に性能指数が低下する。一方、  
圧力が400kgf/cm<sup>2</sup>以上であると、高温、高圧下の条件では、オーバーシンターリング(焼結過剰)  
となり、成分元素の脱離が促進されるため、比抵抗は小  
さくなるものの、性能指数が小さくなる。従って、温  
度が400℃を超える600℃以下では、圧力は5kgf/cm<sup>2</sup>  
以上400kgf/cm<sup>2</sup>未満であることが好ましい。

【0028】本発明においては、圧力を200乃至400  
℃の温度で $-(39/20) \times T + 790$ kgf/cm<sup>2</sup>以上400kgf/cm<sup>2</sup>未満とし、また、圧力を400℃  
を超える600℃以下の温度で10kgf/cm<sup>2</sup>以上400kgf/cm<sup>2</sup>未満にしているので結晶粒の  
配向性が乱れない。このため、固化形成時の押圧方向に  
垂直な面のX線回折で得られるピーク強度は、 $I_{110} / I_{015} \geq 0.2$ 、 $I_{110} / I_{1010} \geq 0.5$ 及び $I_{110} / I_{205} \geq 0.5$ である。しかし、従来の一般材料の固化形  
成時の押圧方向に垂直な面のX線回折例では $I_{110} / I_{015} = 0.13$ 、 $I_{110} / I_{1010} = 0.23$ 及び $I_{110} / I_{205} = 2.0$ である。

【0029】なお、いずれの温度範囲においても、加熱  
時間をtとするとき、加熱時間tは5乃至150分である  
ことが好ましい。

【0030】また、液体急冷法により形成された薄膜又

は粉末を水素雰囲気中で熱処理してもよい。更に、液体急冷法により形成された薄膜又は粉末を粉碎した後に水素雰囲気中で熱処理することもできる。

## 【0031】

【実施例】以下、本実施例方法により製造された熱電材料の実施例について、その比抵抗及び性能指数を比較例と比較して具体的に説明する。

【0032】先ず、下記表1に示す種々の組成を有する熱電材料を下記表2に示すホットプレス条件により製造し、これらの実施例及び比較例のサンプルについて、比抵抗 $\rho$ を測定すると共に、性能指数 $Z$ を算出した。これらの結果を表2に示す。

## 【0033】

【表1】

No.		熱電材料の組成
実 施 例	1	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 2$ 重量%Te
	2	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 4$ 重量%Te
	3	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	4	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.15$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	5	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%HgBr <sub>2</sub>
	6	$\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.09$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	7	$\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%HgBr <sub>2</sub>
	8	$\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.1$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	9	$\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.1$ 重量%HgBr <sub>2</sub>
比 較 例	10	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	11	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%SbI <sub>3</sub>
	12	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1$ 重量%SbI <sub>3</sub>

## 【0034】

【表2】

	No.	温度 (°C)	圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	比抵抗 ( $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ )	性能指数 ( $\times 10^3/\text{K}$ )
実 施 例	1	400	50	1.06	4.5
	2	400	50	1.08	4.3
	3	400	50	1.05	4.0
	4	400	50	1.05	4.1
	5	400	50	1.09	4.2
	6	400	50	1.10	4.0
	7	400	50	1.08	4.1
	8	400	50	1.06	4.2
	9	400	50	1.02	4.3
比 較 例	10	300	50	2.30	1.8
	11	350	500	1.25	3.5
	12	500	5	1.30	2.1

【0035】上記表2に示すように、実施例No.1乃至9は比抵抗が $1.10 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 以下と小さく、か

つ性能指数が $4.0 \times 10^3/\text{K}$ 以上と高かった。一方、比較例No.10乃至12は比抵抗が小さく、かつ性

能指数が  $3.5 \times 10^{-3} / K$  以上の高い値にはならなかった。比較例No.10は圧力が低いため、焼結が不十分となり比抵抗が大きくなり、性能指数が小さくなつた。【0036】比較例No.11は圧力が高いため、結晶粒の配向性が乱れ比抵抗が増大し、性能指数が小さくなつた。

【0037】比較例No.12は圧力が低いため、焼結不十分で比抵抗が大きくなつた。このため、性能指数が小さくなつた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように本発明においては、

結晶粒の配向性が乱れない条件でホットプレスにより固化形成することにより、比抵抗が小さく、高い性能指数を得ることができる。また、このようにして製造された熱電材料は比抵抗が小さいため、低消費電力を必要とするデバイスに好適である。

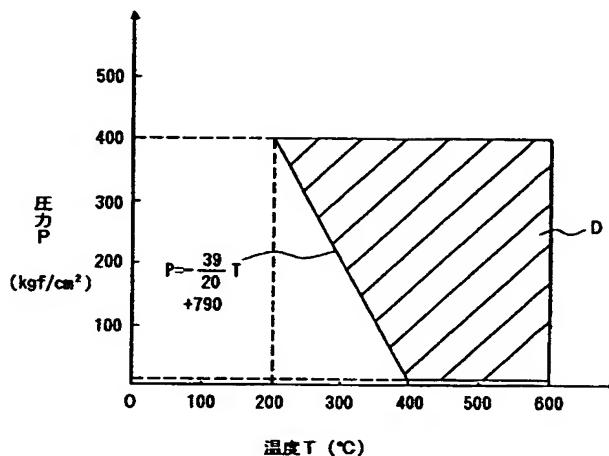
【図面の簡単な説明】

【図1】縦軸に圧力、横軸に温度をとり、本発明の実施例に係るホットプレス条件の範囲を示すグラフ図である。

【符号の説明】

D : 領域

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

// B22F 3/14

識別記号

F I

マーク (参考)

B22F 3/14

D

(72)発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72)発明者 星 俊治

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA10 BB18 DA01 EA03

EC02

4K018 AA40 BA20 BC01 EA02 KA32